

PUB-NO: DE004240141A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 4240141 A1

TITLE: Photoresist compsn. for making resist and
registration mark for e.g. PCB's - contg leuco dyestuff,
hexa:aryl:bis:imidazole initiator sensitised to
visible and/or IR light and UV-sensitive
photopolymerisation initiator

PUBN-DATE: June 1, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

GROSSA, MARIO DR

COUNTRY

DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

DU PONT DEUTSCHLAND

COUNTRY

DE

APPL-NO: DE04240141

APPL-DATE: November 28, 1992

PRIORITY-DATA: DE04240141A (November 28, 1992)

INT-CL (IPC): G03F007/032, G03F007/20 , C08F002/50

EUR-CL (EPC): G03F007/031 ; G03F007/105, G03F007/20 , H05K001/02

US-CL-CURRENT: 430/22

ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=O>Radiation-polymerisable photoresist
compsn. (I)
contains a polymeric binder (II); an ethylenically unsatd. cpd.
(III)
undergoing addn. polymerisation; a leuco dyestuff (IV); a hexaaryl-
bisimidazole

free radical initiator cpd. (V) activated by radiation; and a visible and/or IR-sensitising dyestuff (VI). The novel features are that (a) (I) also contains a UV-absorbing free initiator (VII) of the aromatic carbonyl cpd. class; and (b) (VI) sensitises (V) only for visible and/or IR light. USE/ADVANTAGE - (I) is used for making etch, electroplating or solder resists and also for making a dyestuff mark on circuit boards. In an example, a PET film was given a 25 micron (dry) coating with a soln. of 56.45 g methyl methacrylate/acrylic acid/hydroxypropyl methacrylate/t-butyl-amino-ethyl methacrylate/N-t-cytilacrylamide (34/16/6/4/40) copolymer, 4.0g methyl methacrylate/ethyl acrylate/acrylic acid (71/17/12) copolymer, 10.0g triethylene glycol dimethacrylate, 20.0g trimethylpropane triacrylate, 1.0 g bis (2-(2-chlorophenyl)-4,5-diphenylimidazole), 0.4 g Leuco Crystal Violet, 0.15 g 2-(5-methoxy-1-oxo- indene)-2-(1,3,3-trimethyl- indole)-dimethin merocyanine and 8.0g 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone in 400 g MeOH/Ch₂Cl₂ (7/93). This was laminated with a Cu plate, then the PET film was removed. The material was exposed for 60 s with 400 - 500 nm light in contact with a mask with a mark (as transaparent image), giving a violet image on a yellow ground. It was then exposed for 60 s with 340-380 light through a circuit mask (as transparent image). Development with 1% NaCO₃ soln. gave a resist with high resolution.

DERWENT-ACC-NO: 1994-184499

DERWENT-WEEK: 199423

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photoresist compsn. for making resist and
registration
visible mark for e.g. PCB's - contg leuco dyestuff,
hexa:aryl:bis:imidazole initiator sensitised to
and/or IR light and UV-sensitive
photopolymerisation initiator

INVENTOR: GROSSA, M

PATENT-ASSIGNEE: DU PONT DE NEMOURS DEUT GMBH [DUPO]

PRIORITY-DATA: 1992DE-4240141 (November 28, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	MAIN-IPC	PUB-DATE	LANGUAGE
DE 4240141 A1		June 1, 1994	N/A
006	G03F 007/032		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
DE 4240141A1	N/A	1992DE-4240141
November 28, 1992		

INT-CL (IPC): C08F002/50, G03F007/032 , G03F007/20

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 4240141A

BASIC-ABSTRACT:

Radiation-polymerisable photoresist compsn. (I) contains a polymeric binder (II); an ethylenically unsatd. cpd. (III) undergoing addn. polymerisation; a leuco dyestuff (IV); a hexaaryl-bisimidazole free radical initiator cpd. (V) activated by radiation; and a visible and/or IR-sensitising dyestuff (VI). The novel features are that (a) (I) also contains a UV-absorbing free

initiator

(VII) of the aromatic carbonyl cpd. class; and (b) (VI) sensitises (V) only for visible and/or IR light.

USE/ADVANTAGE - (I) is used for making etch, electroplating or solder resists and also for making a dyestuff mark on circuit boards.

In an example, a PET film was given a 25 micron (dry) coating with a soln. of

56.45 g methyl methacrylate/acrylic acid/hydroxypropyl methacrylate/t-butyl-amino-ethyl methacrylate/N-t-cytilacrylamide (34/16/6/4/40) copolymer, 4.0g methyl methacrylate/ethyl acrylate/acrylic acid (71/17/12) copolymer, 10.0g triethylene glycol dimethacrylate, 20.0g trimethylpropane triacrylate, 1.0 g bis (2-(2-chlorophenyl)-4,5-diphenyli-midazole), 0.4 g Leuco Crystal Violet, 0.15 g 2-(5-methoxy-1-oxo-indene)-2-(1,3,3-trimethyl-indole)-dimethin merocyanine and 8.0g 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone in 400 g MeOH/Ch₂Cl₂ (7/93).

This was laminated with a Cu plate, then the PET film was removed. The

material was exposed for 60 s with 400 - 500 nm light in contact with a mask

with a mark (as transparent image), giving a violet image on a yellow ground.

It was then exposed for 60 s with 340-380 light through a circuit mask (as transparent image). Development with 1% NaCO₃ soln. gave a resist with high resolution.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PHOTORESIST COMPOSITION RESIST REGISTER MARK PCB CONTAIN LEUCO DYE

HEXA ARYL DI IMIDAZOLE INITIATE SENSITIVE VISIBLE
INFRARED LIGHT

ULTRAVIOLET SENSITIVE PHOTOPOLYMERISE INITIATE

DERWENT-CLASS: A89 E13 E14 G06 L03 P84 V04

CPI-CODES: A08-C01; A08-D01; A12-E07A; A12-L02B2; E07-D09B; E10-A18B;

E10-A23B; E10-F02A2; G06-D06; G06-F03B; G06-F03C; G06-F03D;

L03-H04E2;

EPI-CODES: V04-R01A1; V04-R02R; V04-R04A2; V04-R09;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

F012 F014 F015 F523 G010 G011 G015 G019 G100 H541
H542 H543 H602 H608 H609 H641 H642 H643 M1 M113
M119 M210 M211 M272 M280 M281 M282 M283 M320 M413
M510 M521 M533 M540 M782 M903 M904 Q454 R043

Markush Compounds

199423-A5001-M

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

G003 G010 G011 G012 G013 G019 G020 G021 G029 G040
G050 G100 G111 G112 G113 G221 G299 G553 G563 H100
H161 H181 H541 H542 H581 H582 H594 J5 J581 L660
M121 M122 M123 M124 M125 M129 M132 M135 M139 M150
M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222
M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M262 M271 M272
M280 M281 M282 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320
M321 M331 M332 M333 M340 M342 M343 M344 M349 M371
M372 M381 M391 M414 M510 M520 M531 M532 M533 M540
M541 M782 M903 M904 Q454 R043

Markush Compounds

199423-A5002-M

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

J0 J011 J2 J271 K0 K8 K840 M210 M211 M212
M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
M226 M231 M232 M233 M272 M281 M311 M312 M313 M314
M315 M316 M321 M331 M333 M342 M382 M391 M416 M620
M782 M903 M904 Q454 R043

Markush Compounds

199423-A5003-M

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 5038U; 5378U ; 5388U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; G0419 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63
F41 D11 D90 F08 F07 ; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10
D12 D51 D53 D58 D63 D85 F41 ; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01
D12 D10 D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35 ; R24015 G0408 G0384 G0339

G0260

G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D87 F27 F26 F41 ; G0464

G0453

G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 F70 D11 D58 D91 ; H0033 H0011 ;
M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; P0088

Polymer Index [1.2]

017 ; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D60
D83 F36 F35 ; R01126 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51
D53 D58 D63 D85 F41 ; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10
D12 D51 D53 D58 D63 D85 F41 ; H0033 H0011 ; M9999 M2073 ; L9999
L2391 ; L9999 L2073 ; P0088

Polymer Index [1.3]

017 ; ND01 ; ND04 ; K9745*R ; K9836 K9790 ; K9870 K9847 K9790 ;
K9869 K9847 K9790 ; Q9999 Q7454 Q7330 ; Q9999 Q8684 Q8673 Q8606
; B9999 B4386 B4240 ; N9999 N7147 N7034 N7023 ; K9723 ; K9552

K9483

; K9574 K9483 ; K9698 K9676 ; N9999 N5889*R ; N9999 N6882 N6655
; N9999 N7192 N7023 ; Q9999 Q7818*R

Polymer Index [1.4]

017 ; D01 D12 D10 D51*R ; R05378 G0873 G0817 D01 D11 D10 D12 D51
D54 D57 D58 D63 D93 F34 F41 ; R05388 G0975 D01 D11 D10 D12 D51

D55

D57 D58 D63 D93 F41 ; A999 A179 A157 ; A999 A771

Polymer Index [1.5]

017 ; D01 D18*R D23 D22 D35 D54 D51 D57 D59 D95 F17 D45 ; A999

A179

A157 ; A999 A771

Polymer Index [1.6]

017 ; D01 D23 D22 D19 D18 D35 D54 D51 D57 D59 D95 D69 F17 C1 7A
D45 ; A999 A179 A157 ; A999 A771

Polymer Index [1.7]

017 ; D01 D11 D10 D13*R D18*R D19 D18 D31 D50 D88 F08 F07 F34 F23
F15 F76 ; R05038 D01 D11 D10 D19 D18 D32 D50 D93 F23 F24 ; A999
A179 A157 ; A999 A771

Polymer Index [1.8]

017 ; D01 D11 D10 D12 D21 D18 D24 D22 D34 D41 D54 D51 D56 D59 D94
F08 F07 F23 F34 ; A999 A179 A157 ; A999 A771

Polymer Index [1.9]

017 ; D01 D11 D10 D19 D18 D33 D50 D95 F10 F07 ; A999 A179 A157 ;
A999 A771

Polymer Index [2.1]

017 ; E21 E00 ; P0884 P0839 H0293 F41 ; S9999 S1285*R

Polymer Index [2.2]

017 ; Q9999 Q7818*R ; Q9999 Q7227 Q7114 ; B9999 B4397 B4240 ;

B9999

B5447 B5414 B5403 B5276 ; N9999 N7147 N7034 N7023 ; N9999 N7090
N7034 N7023 ; N9999 N7192 N7023 ; K9574 K9483 ; K9698 K9676 ;

ND01

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0036 0211 0216 0218 0224 0226 0231 0412 0496 0503 0538
0545 0587

0594 0601 0643 1065 1176 1239 1288 1462 2016 2020 2194 2198 2295 2296
2297 2378

2382 2437 2439 2493 2513 2596 2726 2728 2740 2805 3014 3021 3063 3152
3178 3269

Multipunch Codes: 017 02& 034 04- 040 074 075 076 077 079 081 082 083
084 085

086 117 130 133 135 137 157 163 231 273 28& 341 353 357 359 40- 402
405 42- 427

431 44& 443 47& 473 477 516 52& 524 59& 623 627 628 658 681 721 726
017 04- 143

144 155 163 166 171 431 435 443 477 59&

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-083622

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1994-145698



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 40 141 A 1**

⑤ Int. Cl.⁵:
G 03 F 7/032
G 03 F 7/20
C 08 F 2/50

⑲ Aktenzeichen: P 42 40 141.0
⑳ Anmeldetag: 28. 11. 92
㉑ Offenlegungstag: 1. 8. 94

DE 42 40 141 A 1

⑦① Anmelder:
Du Pont de Nemours (Deutschland) GmbH, 61352
Bad Homburg, DE

⑦② Erfinder:
Grossa, Mario, Dr., 6072 Dreieich, DE

⑥④ Kennzeichenbares Photoresistmaterial

- ⑤⑦ Es wird ein durch Strahlung polymerisierbares Gemisch und ein Verfahren zur Erzeugung eines gekennzeichneten Resistbildes beschrieben, das
- a) ein polymeres Bindemittel,
 - b) eine ethylenisch ungesättigte, additionspolymerisierbare Verbindung,
 - c) einen Leuko-Farbstoff,
 - d) einen Initiator aus der Klasse der Hexaaryl-bisimidazole,
 - e) einen spektralen Sensibilisierungsfarbstoff für das sichtbare oder infrarote Spektralgebiet und
 - f) einen weiteren Initiator aus der Klasse der aromatischen Carbonylverbindungen
- enthält, wobei der Carbonyl-Initiator nur im UV-Bereich absorbiert und der spektrale Sensibilisator selektiv nur den Hexaaryl-bisimidazol-Initiator sensibilisiert. Bei Belichtung mit UV-Licht tritt überwiegend eine Photopolymerisation, bei Belichtung mit längerwelligem Licht fast ausschließlich eine Farbstoffbildung ein. Das Gemisch und daraus hergestellte Aufzeichnungsmaterialien dienen zur Herstellung gekennzeichneteter Resist-schichten.

DE 42 40 141 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein durch Strahlung polymerisierbares Photoresist-Material und ein Verfahren zur Erzeugung eines gekennzeichneten Resistbildes.

- 5 Zur Herstellung von Leiterplatten werden sowohl flüssige, photohärtbare Resistmaterialien als auch vorzugsweise durch Strahlung polymerisierbare Trockenresistfilme eingesetzt.

Trockenresistfilme und Verfahren zur Herstellung von Leiterplatten unter Verwendung solcher Trockenresistfilme sind z. B. aus den Patentschriften US 3,469,982 und US 3,547,730 bekannt. Die Trockenresistfilme besitzen eine Sandwich-Struktur mit einer photopolymerisierbaren Schicht, die zwischen einem temporären

- 10 Träger und einer Deckfolie angeordnet ist.
Die photopolymerisierbare Schicht besteht im wesentlichen aus einem polymeren Bindemittel, einer ethylenisch ungesättigten, additionspolymerisierbaren Verbindung und einem Initiatorsystem, das über eine Radikalverbindung die Photopolymerisation auslöst.

- Da es vorteilhaft ist, nach dem Belichtungsschritt das aufbelichtete Schaltungsmuster visuell kontrollieren und beurteilen zu können, wird üblicherweise ein Print-Out Farbstoffbild dadurch erzeugt, daß der photopolymerisierbaren Schicht ein Leuko-Farbstoff zugesetzt wird, der durch die bei der Belichtung gebildeten Radikale zum Farbstoff oxidiert wird.

- Die Erzeugung von Print-Out-Bildern in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen ist z. B. aus der EP 00 24 629 bekannt, die ein Gemisch aus einer Hexaaryl-Bisimidazol-Verbindung, einem Leukofarbstoff, einer ethylenisch ungesättigten, additionspolymerisierbaren Verbindung und vorzugsweise einem Bindemittel beschreibt.

Es ist auch bekannt, die spektrale Empfindlichkeit der Hexaarylbisimidazole, die im allgemeinen bei Wellenlängen unter 400 nm absorbieren, auf längere Wellenlängen des sichtbaren Spektrums auszudehnen. Das deutsche Patent 21 33 515 nennt eine Reihe hierfür geeigneter Sensibilisatoren.

- 25 Zur Herstellung von Leiterplatten mit Hilfe solcher Photoresistmaterialien wird nach Abziehen des temporären Trägers die photopolymerisierbare Schicht auf ein Substrat laminiert, das meist aus einem beidseitig mit Kupfer kaschierten Basismaterial besteht, und mit dem Schaltungsmuster belichtet. Anschließend wird die Deckfolie entfernt und die unbelichteten Stellen der photopolymerisierbaren Schicht werden in einem geeigneten Lösungsmittel ausgewaschen, wodurch die Kupferschicht des Substrats bildmäßig freigelegt wird.

- 30 Nach anschließenden Ätz- oder Galvanisierungsprozessen wird die so hergestellte Leiterplatte häufig noch mit einer Lötstop-Resistschicht geschützt. Hierzu wird ein geeignetes photopolymerisierbares Resistmaterial wie oben beschrieben auf die Leiterplatte laminiert, bildmäßig belichtet und entwickelt, so daß nun alle Stellen, mit Ausnahme der Lötungen, von einer Resistschicht überzogen sind. Die Leiterplatte wird sodann mit elektronischen Bauteilen bestückt.

- 35 Für den Vorgang des Bestückens ist es vorteilhaft, die Leiterplatte vorher durch eine Beschriftung mit der Kennzeichnung der zu montierenden Bauteile oder mit anderen Informationen zu markieren. Dies geschieht — insbesondere bei Großserien — vorwiegend in Siebdruckverfahren. Bei Kleinserien ist dieses Verfahren jedoch zu aufwendig. Auch ist die Haftung der Farbe auf einer Lötstoppschicht mit ihrer glatten Oberfläche sowie die Widerstandsfähigkeit der Kennzeichnung gegenüber den nachfolgenden Verarbeitungsschritten oft nicht ausreichend und das Auflösungsvermögen feiner Linien begrenzt.

- 40 Daher hat es nicht an Versuchen gefehlt, rationellere und zuverlässigere Verfahren zu entwickeln, wobei man die Trockenfilm-Technologie verwendet.

- So beschreibt die EP 01 57 374 ein Material und ein Verfahren, bei dem eine photopolymerisierbare, pigmentierte Schicht auf die belichtete, ggf. entwickelte Lötstoppschicht einer Leiterplatte auflaminiert, hinter einer

- 45 Vorlage mit den Markierungszeichen belichtet und an den unbelichteten Stellen ausgewaschen wird.
Gemäß EP 02 51 191 wird ein photoempfindliches Peel-Apart-Material verwendet, dessen pigmentierte, photopolymerisierbare Schicht zwischen einer Deck- und einer Trägerfolie angeordnet ist; durch Belichtung tritt eine Haftungserhöhung zur Deckfolie ein, so daß die belichteten Stellen durch Abziehen der Deckfolie von den unbelichteten Stellen getrennt werden können. Das so gewonnene Bild wird durch Laminieren auf eine Leiterplatte übertragen.

- 50 Beiden Verfahren haftet der Nachteil an, daß das Anbringen der Kennzeichnung mehrere zusätzliche Verarbeitungsschritte erfordert, denn es werden zunächst wie üblich die Photoresistschicht und die Lötstoppschicht aufgebracht, belichtet und ggf. entwickelt und dann erst die pigmentierte Schicht für die Kennzeichnung aufgebracht, belichtet und ausgewaschen bzw. abgezogen. Im Fall des Peel-Apart-Materials kommen noch Registrierungsprobleme hinzu, da das Bild der Kennzeichnung separat erzeugt und dann erst auf die Leiterplatte übertragen wird.

- Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein kennzeichenbares Photoresistmaterial und ein Verfahren zur Kennzeichnung von Leiterplatten anzugeben, das beide Funktionen — Erzeugung eines Resistbildes und Anbringen einer Kennzeichnung — erfüllt, das daher einfach, schnell und rationell anzuwenden ist, ein

- 60 hohes Auflösungsvermögen gewährleistet und eine genaue Positionierung der Kennzeichnung zuläßt.
Die Aufgabe wird mit einem durch Strahlung polymerisierbaren Gemisch gelöst, das mindestens

- a) ein polymeres Bindemittel,
- b) eine ethylenisch ungesättigte, additionspolymerisierbare Verbindung,
- 65 c) einen Leukofarbstoff,
- d) eine durch Strahlung aktivierbare, freie radikale bildende Hexaaryl-bisimidazol-Verbindung und
- e) einen spektralen Sensibilisierungsfarbstoff für den sichtbaren und/oder infraroten Spektralbereich,

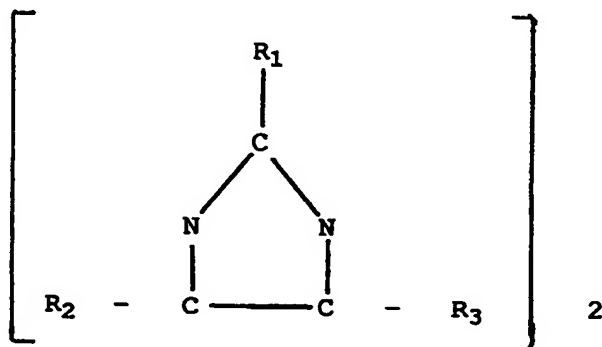
enthält. Kennzeichnend ist, daß das Gemisch zusätzlich eine überwiegend im UV-Bereich absorbierende, freie Radikale bildende Verbindung aus der Klasse der aromatischen Carbonylverbindungen enthält und daß der spektrale Sensibilisierungsfarbstoff selektiv nur die Hexaaryl-bisimidazol-Verbindung für sichtbares und infrarotes Licht sensibilisiert.

Weitere Ausbildungsformen der Erfindung umfassen ein durch Strahlung polymerisierbares Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5 sowie Verfahren zur Aufzeichnung eines gekennzeichneten Resistbildes nach den Ansprüchen 6 und 7.

Eine geeignete Zusammensetzung für die lichtinduzierte Bildung des für die Kennzeichnung benötigten Farbstoffs ist z. B. in der EP 00 24 629 angegeben. Sie enthält

- eine Hexaaryl-bisimidazol-Verbindung,
- einen Leuko-Farbstoff, der durch die Imidazolyl-Radikale zu einem Farbstoff oxydierbar ist,
- eine ethylenisch ungesättigte, additionspolymerisierbare Verbindung sowie
- ggf. ein polymeres Bindemittel.

Als Hexaaryl-bisimidazole sind besonders geeignet die Verbindungen mit folgender Struktur und mit den Substituenten der untenstehenden Tabelle:



R ₁	R ₂	R ₃
I -Phenyl	-Phenyl	-Phenyl
II -2-Chlorphenyl	-Phenyl	-Phenyl
III -2-Chlorphenyl	-3-Methoxyphenyl	-3-Methoxyphenyl
IV -2-Methoxyphenyl	-Phenyl	-Phenyl
V -3,4-Dimethoxyphenyl	-2-Chlorphenyl	-2-Chlorphenyl

Für die Ausführung der Erfindung ist es erforderlich, die Empfindlichkeit der Hexaaryl-bisimidazol-Initiatoren, die sich gemäß ihrer kurzwelligen Absorption im wesentlichen auf den Bereich von 255–275 nm und 300–375 nm beschränkt, zu längeren Wellenlängenbereichen auszudehnen. Hierfür kann eine Vielzahl von spektralen Sensibilisatoren eingesetzt werden, die z. B. aus US 3,554,753, US 3,563,751, US 3,563,750, US 4,565,769 und US 4,454,218 bekannt sind. Besonders geeignete Sensibilisatoren sind die in der US 3,652,275 beschriebenen Bis(p-dialkylaminobenzyliden)ketone, wie 2,5-bis[4-(diethylamino)-phenyl]methylene-cyclopentanone und 2,5-bis[4-(diethylamino)-2-methylphenyl]methylene-cyclopentanone, sowie die in der US 4,162,162 beschriebenen p-dialkylaminoarylaldehyde, wie insbesondere 2,3-dihydro-2-[(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzof[i,j]-quinolizin-9-yl)methylene]-1H-inden-1-one, (JDI), 2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-2-[(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzof[i,j]-quinolizin-9-yl)methylene]-1H-inden-1-one und di-methoxy-JDI. Die Sensibilisierung für Wellenlängen von über 500 nm kann mit in der US 4,917,977 beschriebenen Farbstoffen erreicht werden.

Zur Erzeugung des für die Markierung erforderlichen sichtbaren Bildes werden Leuko-Farbstoffe verwendet, d. h. Verbindungen, die durch Oxidation durch die beim Initiierungsprozeß gebildeten freien Radikale in einen Farbstoff übergeführt werden. Bekannte Leuko-Farbstoffe sind Triarylmethane, Xanthene, Thioxanthene und Anthracene. Insbesondere Leuko-Triphenylmethan-Farbstoffe, wie Leuko-Kristallviolett, Leuko-Malachitgrün und Tris[2-methyl-4-(diethylaminophenyl)]methan sind geeignete Verbindungen.

Bei der Auswahl der Leuko-Farbstoffe ist darauf zu achten, daß der gebildete Farbstoff einen möglichst hohen Kontrast zu der Farbe des Resist bildet. Zur Intensivierung der Farboxidation können aromatische Sulfonsäuren, wie p-Toluolsulfonsäure zugesetzt werden.

Ethylenisch ungesättigte additionspolymerisierbare Verbindungen sind aus der Literatur, z. B. aus der DE 12 10 321 in großer Zahl bekannt. Zu ihnen gehören die Acrylate und Methacrylate von Ethylenglykol und seinen Oligomeren mit niedrigem Molekulargewicht. Die Acrylsäure- und Methacrylsäureester von Trimethylpropan und Pentaerythrit werden verwendet, wenn ein hoher Vernetzungsgrad erwünscht ist. Im einzelnen seien folgende Verbindungen genannt:

Ethylenglykol-diacylat, Diethylenglykol-diacylat, Glycerin-diacylat, Glycerin-triacylat, Ethylenglykol-dimethacrylat, 1,3-Propandiol-dimethacrylat, 1,2,4-Butantriol-trimethacrylat, 1,4-Cyclohexandiol-diacylat, 1,4-Hydrochinon-dimethacrylat, Pentaerythritetramethacrylat, Trimethylol-propantriacylat, 1,3-Propandiol-diacylat, 1,5-Pentadiol-dimethylacrylat, oder die bis-Acrylate und bis-Methacrylate von Polyethylenglykolen mit einem Molekulargewicht von 200—500.

Als Bindemittel können alle bekannten wasserunlöslichen, in wäßrig alkalischen Lösungen löslichen bzw. quellbaren Polymere verwendet werden.

Derartige Bindemittel enthalten meist alkalilöslich machende Gruppen wie Säureanhydrid-, Carboxyl- oder Sulfonsäure-Gruppen. Im einzelnen seien genannt: Polymere aus Acrylsäure beziehungsweise Methacrylsäure oder deren Copolymere mit anderen Monomeren, wie z. B. Acrylsäureester oder andere Acrylderivate, Vinylverbindungen, wie Vinyläther, Vinylacetat oder dessen Verseifungsprodukte, Styrol, Vinylpyrrolidon, Butadien und verwandte Monomere, Polyacrylsäureanhydride, Copolymerisate von Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäurehalbestern, Maleinsäurehalbamiden bzw. Itakonsäure, mit geeigneten Comonomeren, wie z. B. Styrol, Vinyläthern, Vinylacetaten usw.

Die Menge des Bindemittels beträgt im allgemeinen 30—80 Gew.-% bezogen auf die gesamten Bestandteile des Gemisches. Zur Verbesserung der Wirksamkeit der Photopolymerisation können Coinitiatoren zugesetzt werden, z. B. Thiole, wie 2-Mercaptobenzthiazol oder 2-Mercaptobenzoxazol, Amine wie N-Phenylglyzin, Triäthanolamin oder Diäthylcyclohexylamin. Außer den bereits genannten Bestandteilen kann das photopolymerisierbare Gemisch noch weitere Zusätze enthalten, wie z. B. Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Weichmacher, Gießhilfsmittel.

Die photopolymerisierbaren Gemische können nach bekannten Methoden auf geeignete Schichtträger aufgetragen und anschließend getrocknet werden.

Geeignete Schichtträger sind beispielsweise Papier, Metalle, Glas und keramische Träger sowie Schichtträger aus Kunststoff-Folien wie Polyethylen, Polypropylen, Polycarbonat, Polyamid, Polyester und dergleichen.

Für die Herstellung von Trockenresistfilmen wird das photopolymerisierbare Gemisch auf einen transparenten Schichtträger, vorzugsweise eine Kunststoff-Folie aufgetragen und ggf. als Deckfolie eine entfernbare Kunststoff-Folie auflaminiert.

Das mit dem erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Gemisch hergestellte Material besitzt die Fähigkeit, zwei Funktionen zu erfüllen:

- die Bildung eines Resists für die Ätz-, Galvanisier- oder Lötprozesse und
- die Bildung eines Farbstoffbildes zur Kennzeichnung der Leiterplatte.

Das wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß zwei verschiedene Initiatorsysteme, die in unterschiedlichen Spektralbereichen aktivierbar sind, zur Anwendung kommen, und von denen ein Initiator vorwiegend die Farbstoffbildung und der andere nur die Polymerisationsreaktion auslöst.

Es war überraschend, daß die beiden Reaktionen — Farbstoffbildung und Polymerisation — weitgehend getrennt ablaufen können, denn es wäre zu erwarten gewesen, daß auch die Anregung des Polymerisations-Initiators im UV-Bereich zu einer Reaktion mit dem Leuko-Farbstoff und somit zur Farbstoffbildung führt.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

Methylmethacrylat/Acrylsäure/Hydroxypropyl-methacrylat/t-Butylamino-ethylmethacrylat/N-t-Octylacrylamid (34/16/6/4/40)-Copolymer (AMPHOMER)	56,45 g
Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Acrylsäure (71/17/12%) (CARBOSET 625)	4,0 g
Triethylenglykol-dimethylacrylat	10,0 g
Trimethylpropan-triacylat	20,0 g
Hexaaryl-bisimidazol (II)	1,0 g
Leuko-Kristallviolett	0,4 g
5-OCH ₃ —FAI (Verbindung 1)	0,15 g
2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon	8,0 g

werden in 400 g Methanol/Methylenchlorid (7/93) gelöst und auf eine Polyethylen-terephthalat-Folie (MYLAR) aufgetragen und getrocknet, so daß sich eine Schichtdicke von etwa 25 µm ergibt. Der Film wird mit der photopolymerisierbaren Schicht auf eine Kupferplatte laminiert und die Mylar-Folie entfernt. Im Kontakt mit einer die Kennzeichnung (als transparentes Bild) tragenden Vorlage wird die photopolymerisierbare Schicht mit Licht der Wellenlänge 400—500 nm (PHILIPS-52-Leuchtstoffröhren) 60 sec belichtet.

Es entsteht ein violettes Bild auf gelbem Hintergrund. Anschließend wird eine das Schaltungsbild (als transparentes Bild) tragenden Vorlage mit dem UV-Licht einer 1000 W Quecksilberdampf Lampe durch ein Filter, das nur Licht von etwa 340—380 nm durchläßt (z. B. Schott UG 2), 60 sec belichtet. Nach Entwicklung in einer 1%igen Natriumcarbonat-Lösung erhält man ein gekennzeichnetes Resistbild hoher Auflösung.

Beispiel 2

AMPHOMER (s. Bsp. 1)	56,0 g	
CARBOSET 526 (s. Bsp. 1)	4,0 g	
Triethylenglykol-dimethacrylat	10,0 g	5
Trimethylolpropan-triacrylat	20,0 g	
Hexaaryl-bisimidazol (III)	1,0 g	
Leuko-Kristallviolett	0,4 g	
ETQC (Verbindung 2)	0,15 g	10
I-907 (Verbindung 3)	8,0 g	

werden in 400 g Methanol/Methylenchlorid (7/93) gelöst. Die Mischung wird auf eine Polyethylen-terephthalatfolie (PET) aufgetragen, so daß sich eine Schichtdicke von ca. 25 µm ergibt. Von dem erhaltenen Trockenresistfilm wird Teil A wie im Beispiel 1 weiterverarbeitet. Nach der Entwicklung erhält man ein Resistbild, das auf orange gelbem Untergrund eine violette Kennzeichnung trägt. 15

Teil B wird unter Sauerstoffzutritt (ohne Deckfolie) 95 sec mit Licht der Wellenlänge > 400 nm belichtet, dann unter Sauerstoffausschluß (mit auflaminierter Deckfolie) ein zweites Mal 95 sec mit UV-Licht belichtet.

Teil C wird nur 95 sec mit UV-Licht belichtet.

Teil D wird nicht belichtet.

Mit einem Densitometer werden hinter einem Rotfilter die Dichten des gebildeten violetten Farbstoffs gemessen: 20

Probe B: D = 0,85

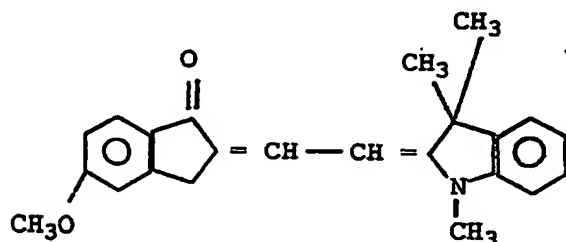
Probe C: D = 0,25

Probe D: D = 0,12 25

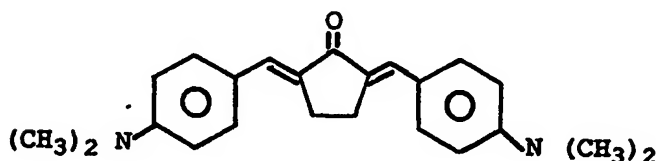
Obwohl auch durch die UV-Belichtung allein eine geringe Farbstoffbildung stattfindet, wird eine kräftige, zur Kennzeichnung erforderliche Dichteerhöhung erst durch die zusätzliche Belichtung mit sichtbarem Licht erreicht.

Verbindungen

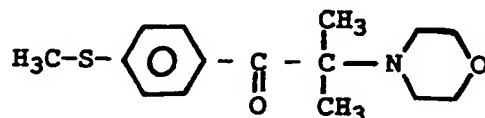
1:



2:



3:



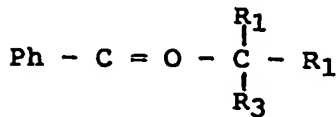
Patentansprüche

1. Durch Strahlung polymerisierbares Gemisch zur Erzeugung eines gekennzeichneten Resistbildes, enthaltend mindestens 65

a) ein polymeres Bindemittel,

b) eine ethylenisch ungesättigte, additionspolymerisierbare Verbindung.

- c) einen Leukofarbstoff,
 d) eine durch Strahlung aktivierbare, freie radikale bildende Hexaaryl-bisimidazol-Verbindung und
 e) einen spektralen Sensibilisierungsfarbstoff für den sichtbaren und/oder infraroten Spektralbereich,
 dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch zusätzlich mindestens
 d) eine überwiegend im UV-Bereich absorbierende, freie Radikale bildende Verbindung aus der Klasse
 der aromatischen Carbonylverbindungen enthält und daß der spektrale Sensibilisierungsfarbstoff selektiv nur die Hexaaryl-bisimidazol-Verbindung für sichtbares und/oder infrarotes Licht sensibilisiert.
 2. Durch Strahlung polymerisierbares Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch als aromatische Carbonylverbindung eine Verbindung der allgemeinen Formel



enthält, worin Ph substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, R₁ = Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder ein aliphatisch oder cycloaliphatisch substituiertes Amin, R₂ und R₃ = Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Oxalkyl oder Oxaryl sein kann.

3. Durch Strahlung polymerisierbares Gemisch nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatische Carbonylverbindung eine Verbindung aus der Klasse der Benzoinether, alpha-Acyloximester, Benzilketale oder Acetophenon-Derivate ist.

4. Durch Strahlung polymerisierbares Gemisch nach einem der Ansprüche 1—3, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatische Carbonylverbindung ein 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-acetophenon ist.

5. Durch Strahlung polymerisierbares Aufzeichnungsmaterial zur Erzeugung eines gekennzeichneten Resistbildes, bestehend aus einem vorzugsweise transparenten, polymeren Schichtträger, einer darauf aufgetragenen, durch Strahlung polymerisierbaren Schicht und gegebenenfalls einer diese abdeckenden, entfernbaren Deckfolie, dadurch gekennzeichnet, daß die durch Strahlung polymerisierbare Schicht ein Gemisch nach einem der Ansprüche 1—4 enthält.

6. Verfahren zur Erzeugung eines gekennzeichneten Resistbildes durch Auftragen eines durch Strahlung polymerisierbaren Gemisches nach einem der Ansprüche 1—4 auf ein Substrat, bildmäßige Belichtung der erzeugten Schicht und Entfernen der unbelichteten Stellen mit einer Auswaschlösung dadurch gekennzeichnet, daß die bildmäßige Belichtung

a) hinter einer ersten, die Information für die Kennzeichnung enthaltenden Vorlage mit sichtbarem und/oder infrarotem Licht, vorzugsweise unter Sauerstoffzutritt, und anschließend

b) hinter einer zweiten, die Information für das Schaltungsmuster enthaltenden Vorlage mit UV-Strahlung, vorzugsweise unter Sauerstoffausschluß erfolgt.

7. Verfahren zur Erzeugung eines gekennzeichneten Resistbildes durch Auflaminieren — gegebenenfalls nach Abziehen der entfernbaren Deckfolie — der durch Strahlung polymerisierbaren Schicht eines Aufzeichnungsmaterials nach Anspruch 5 auf ein Substrat, bildmäßige Belichtung der übertragenen Schicht, Abziehen des polymeren Schichtträgers und Entfernen der unbelichteten Stellen mit einer Auswaschlösung, dadurch gekennzeichnet, daß die bildmäßige Belichtung

a) hinter einer ersten, die Information für die Kennzeichnung enthaltenden Vorlage mit sichtbarem und/oder infrarotem Licht, vorzugsweise unter Sauerstoffzutritt, und anschließend

b) hinter einer zweiten, die Information für das Schaltungsmuster enthaltenden Vorlage mit UV-Strahlung, vorzugsweise unter Sauerstoffausschluß erfolgt.